

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年6月3日 (03.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/046061 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 35/505, H01C 7/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/006231
- (22) 国際出願日: 2003年5月19日 (19.05.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-334312
2002年11月18日 (18.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
特殊陶業株式会社 (NGK SPARK PLUG CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒467-0872 愛知県 名古屋市 瑞穂区 高辻町
1 4 番 1 8 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長曾我部 孝
昭 (CHOSOKABE, Takaaki) [JP/JP]; 〒491-0104 愛知

県 一宮市 浅井町小日比野字大ヶ島 8 7 4-2 0 Aichi
(JP). 岩谷 雅樹 (IWAYA, Masaki) [JP/JP]; 〒500-8233
岐阜県 岐阜市 蔵前 3 丁目 2-4 Gifu (JP). 山田 直
樹 (YAMADA, Naoki) [JP/JP]; 〒482-0041 愛知県 岩倉
市 東町東市場屋敷 3 0 4 Aichi (JP). 高野 和香子
(TAKANO, Wakako) [JP/JP]; 〒485-0077 愛知県 小牧
市 西之島栗戸 2132-1 プリミエール丹羽 307 号 Aichi
(JP).

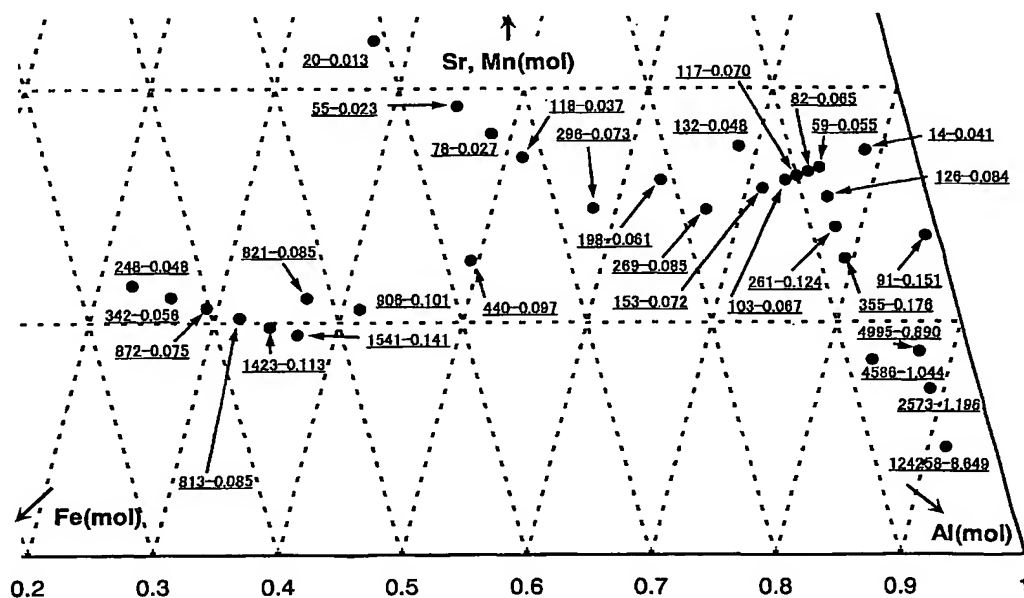
- (74) 代理人: 小島 清路 (KOJIMA, Seiji); 〒456-0031 愛知
県 名古屋市 熱田区 神宮三丁目 7 番 2 6 号 熱田大同
生命ビル 2 階 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: SINTERED COMPACT FOR THERMISTOR ELEMENT, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, THERMISTOR
ELEMENT AND TEMPERATURE SENSOR

(54) 発明の名称: サーミスタ素子用焼結体及びその製造方法、並びにサーミスタ素子、温度センサ



(57) Abstract: A sintered compact for thermistor element, comprising Sr, Y, Mn, Al, Fe and O, wherein not only respective crystal phases of perovskite oxide and garnet oxide but also a crystal phase of at least one of Sr-Al oxide and Sr-Fe oxide is contained. In analyses by powder X-ray diffractometry, FeYO_3 and/or AlYO_3 is identified as the perovskite oxide, and at least one member selected from among $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Y}_3\text{O}_{12}$ is identified as the garnet oxide.

[続葉有]

WO 2004/046061 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明のサーミスタ素子用焼結体は、Sr、Y、Mn、Al、Fe及びOを含有するサーミスタ素子用焼結体であって、ペロブスカイト型酸化物、ガーネット型酸化物の各結晶相が含有されると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有する。粉末X線回折分析により、上記ペロブスカイト型酸化物として、 FeYO_3 及び/又は AlYO_3 が同定され、上記ガーネット型酸化物として、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$ 及び $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Y}_3\text{O}_{12}$ から選ばれる少なくとも1種が同定される。

明細書

サーミスタ素子用焼結体及びその製造方法、並びにサーミスタ素子、温度センサ

技術分野

本発明は、広い温度範囲において優れた温度検知性能を有するサーミスタ素子用焼結体及びその製造方法、並びにサーミスタ素子、温度センサに関する。更に詳しくは、検出温度の上限が1000℃程度であり、下限が好ましくは300℃以下であり、個体間のB定数のばらつきが小さいサーミスタ素子用焼結体及びその製造方法、並びにサーミスタ素子、温度センサに関する。

背景技術

従来より、電子機器の温度補償や温度を検出する用途において、サーミスタ素子が広く用いられている。サーミスタ素子を温度検出に用いる場合、サーミスタ素子を構成するサーミスタ素子用焼結体に求められる性能としては、(1) B定数が小さいこと、(2) 熱履歴に対して抵抗変化が小さいこと、そして、(3) 抵抗値のばらつき及びB定数のばらつきが小さいことである。ここでB定数とは、所定の温度範囲に対する抵抗変化を示す指標であり、その値が小さいほど、温度変化に対する抵抗変化が小さいことを意味する。そして、上述した性能を有するサーミスタ素子用焼結体から形成されるサーミスタ素子は、(1) 検知温度範囲が広く、(2) 耐熱性に優れ、(3) 温度検知精度が優れたものとなる。

サーミスタ素子用焼結体としては、300～1000℃の温度領域において安定した抵抗温度特性を示す、 $(Y, Sr)(Cr, Fe, Ti)O_3$ を主成分とする焼結体が開示されている(例えば、特許第3254595号公報等)。この特許第3254595号公報に開示されているサーミスタ素子用焼結体の抵抗温度特性は、300℃で約100k Ω 、900℃で約80 Ω の抵抗値を示し、300～900℃におけるB定数が約8000Kである。しかし、焼結体の構成元素としてTiを含有するためにB定数が大きくなる傾向にあり、200℃以下の温

度では抵抗値は $M\Omega$ 台と大きく、絶縁抵抗との識別がつかず、温度検知ができない抵抗温度特性となっている。

尚、上記組成を構成する元素の含有割合を変化させることによって、例えば、
100℃付近の温度が検知できるように100℃における抵抗値を、絶縁抵抗と
識別可能な500k Ω 以下とすることも可能ではある。しかし、構成成分である
Cr元素は揮発しやすいため、その揮発量の多少により素子（サーミスタ焼結
体）個体間のB定数がばらつくといった問題点があった。

また、 $Y(Cr, Mn)O_3 + Y_2O_3$ を主成分とするサーミスタ素子用焼結体
も開示されている（例えば、特開平11-251108号公報、特開2002-
124403号公報参照）。これらの焼結体にはCrを含有しているために、焼
結体個体間のB定数のばらつきは避けられない。

このように、300℃以下、好ましくは100～1000℃程度の温度範囲に
おいて優れた温度検知性能を有し、個体間のB定数のばらつきが小さいサーミ
スタ素子用焼結体が求められている。

発明の開示

本発明は上記従来の問題点を解決するものであり、個体間のB定数のばらつき
が小さく、300℃付近から1000℃程度までの温度検知を可能とするサーミ
スタ素子用焼結体、更には、構成元素の含有量を所定量とすることによって検出
温度の下限を100℃程度とし、熱履歴の前後において抵抗値の変化が小さく、
且つ、耐久性に優れるサーミスタ素子用焼結体及びその製造方法、並びにサーミ
スタ素子、更には温度センサを提供することを目的とする。

本発明は、上記目的を達成するものであり、以下に挙げられる。

1. Sr、Y、Mn、Al、Fe及びOを含有するサーミスタ素子用焼結体で
あって、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の各結晶相を含有する
と共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相
を含有することを特徴とするサーミスタ素子用焼結体。

2. 粉末X線回折分析により、上記ペロブスカイト型酸化物として、 $FeYO_3$
及び／又は $AlYO_3$ が同定され、上記ガーネット型酸化物として、 Y_3Al_5

O_{12} 、 $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$ 及び $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Y}_3\text{O}_{12}$ から選ばれる少なくとも1種が同定される上記1に記載のサーミスタ素子用焼結体。

3. 上記ペロブスカイト型酸化物及び／又は上記ガーネット型酸化物のYサイトにはSrが、AlサイトにはMn及び／又はFeが、FeサイトにはAl及び／又はMnがそれぞれ固溶している上記1に記載のサーミスタ素子用焼結体。

4. Srのモル数をx、Yのモル数を $1-x$ 、Mnのモル数をy、Alのモル数をz、Feのモル数を $1-y-z$ とすると、 $0.090 \leq x \leq 0.178$ 、 $0.090 \leq y \leq 0.178$ 、 $z \geq 0.275$ 、及び $1-y-z \geq 0.025$ の各範囲にある上記1に記載のサーミスタ素子用焼結体。

5. 更に、Siを含有する上記1に記載のサーミスタ素子用焼結体。

6. 粉末X線回折分析により、上記ペロブスカイト型酸化物として、 FeYO_3 及び／又は AlYO_3 が同定され、上記ガーネット型酸化物として、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$ 及び $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Y}_3\text{O}_{12}$ から選ばれる少なくとも1種が同定される上記5に記載のサーミスタ素子用焼結体。

7. 上記ペロブスカイト型酸化物及び／又は上記ガーネット型酸化物のYサイトにはSrが、AlサイトにはMn及び／又はFeが、FeサイトにはAl及び／又はMnがそれぞれ固溶している上記5に記載のサーミスタ素子用焼結体。

8. Srのモル数をx、Yのモル数を $1-x$ 、Mnのモル数をy、Alのモル数をz、Feのモル数を $1-y-z$ とすると、 $0.090 \leq x \leq 0.178$ 、 $0.090 \leq y \leq 0.178$ 、 $z \geq 0.275$ 、及び $1-y-z \geq 0.025$ の各範囲にある上記5に記載のサーミスタ素子用焼結体。

9. Sr、Y、Mn、Al及びFeの各元素を含む各原料粉末を混合し、仮焼して仮焼粉末とし、その後、この仮焼粉末と、少なくともSi元素を含む焼結助剤と、を混合したサーミスタ合成粉末を成形し、次いで、得られた成形体を焼成することにより、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有するサーミスタ素子用焼結体を得ることを特徴とするサーミスタ素子用焼結体の製造方法。

10. Si元素が実質的に無含有であるとともに、Sr、Y、Mn、Al及び

Feの各元素を含む各原料粉末を混合し、仮焼して仮焼粉末とし、その後、この仮焼粉末を粉碎して得られるサーミスタ合成粉末を成形し、次いで、得られた成形体を焼成することにより、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有し、且つSiを実質的に無含有とするサーミスタ素子用焼結体を得ることを特徴とするサーミスタ素子用焼結体の製造方法。

11. Sr、Y、Mn、Al、Fe及びOを含有するサーミスタ素子用焼結体であって、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有するサーミスタ素子用焼結体を用いてなることを特徴とするサーミスタ素子。

12. Sr、Y、Mn、Al、Fe及びOを含有するサーミスタ素子用焼結体であって、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有するサーミスタ素子用焼結体を用いてなることを特徴とする温度センサ。

発明の実施の形態

本発明のサーミスタ素子用焼結体は、Sr、Y、Mn、Al、Fe及びOを含有するサーミスタ素子用焼結体であって、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有するものである。つまり、本発明のサーミスタ素子用焼結体は、Ti元素、更には揮発し易いCr元素を含有しない構成であるため、B定数を小さくすることができ、且つ量産した場合にサーミスタ素子用焼結体（ひいてはサーミスタ素子）の個体間におけるB定数のばらつきを小さくすることができる。その結果、少なくとも300℃付近から1000℃程度までの範囲内で温度検知が可能なサーミスタ素子用焼結体とすることができる。尚、Cr元素、Ti元素は、全く含有されないことが望ましいが、製造に用いる原料に不純物として含まれる場合や製造時に混入される場合等で不可避免的に含ま

れることがある。そのため、サーミスタ素子用焼結体をEDSによる面分析（例えば、日本電子社製走査型電子顕微鏡「JED-2110型」を用いて加速電圧20kVで測定した場合）で実施したときにCr元素、Ti元素が検出されなければ、本明細書において「含有しない」と定義する。また、本発明のサーミスタ素子用焼結体は、Si元素を含有して形成することもできる。但し、本発明のサーミスタ素子用焼結体は、Si元素を含有せずとも形成することもできる。尚、このSi元素についても、製造に用いる原料に不純物として含まれる場合等で不可避免的に含まれることがある。従って、本発明においては、サーミスタ素子用焼結体の化学分析を行ったときに検出されるSi元素を酸化物換算したときに、その量が0.3質量%以上でない場合には、Si元素は「実質的に無含有」であるものと定義する。

上記ペロブスカイト型酸化物は、Y及び／又はSrが配置するサイトと、Al、Mn及びFeから選ばれる少なくとも1種が配置するサイトとから構成される酸化物であり、具体的には、 FeYO_3 、 AlYO_3 、 MnYO_3 、 YFeO_3 、 YAlO_3 、 YMnO_3 等が挙げられる。また、上記ペロブスカイト型酸化物は、それぞれのサイトにイオン半径が近い2種類以上の元素が固溶されることがあり、その場合には、 Y(Fe, Al)O_3 、 Y(Fe, Mn)O_3 、 Y(Mn, Al)O_3 、 Y(Fe, Mn, Al)O_3 、 (Y, Sr)FeO_3 、 (Y, Sr)AlO_3 、 (Y, Sr)MnO_3 、 $\text{(Y, Sr)(Fe, Al)O}_3$ 、 $\text{(Y, Sr)(Fe, Mn)O}_3$ 、 $\text{(Y, Sr)(Mn, Al)O}_3$ 、 $\text{(Y, Sr)(Fe, Mn, Al)O}_3$ 等の化学式によってペロブスカイト型酸化物を表すことができる。本発明のサーミスタ素子用焼結体には、ペロブスカイト型酸化物の結晶相として上記に例示した酸化物が1種単独で含まれていてもよいし、2種以上の組み合わせで含まれていてもよい。尚、上記 Y(Fe, Al)O_3 において、「(Fe, Al)」は、1つのサイトを占めるFe及びAlのいずれか一方に、他方が固溶していることを示す。以下も同じである。

また、上記ガーネット型酸化物は、Y及び／又はSrが配置されるサイトと、Al、Mn及びFeから選ばれる少なくとも1種が配置されるサイトとから構成される酸化物であり、具体的には、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_3\text{Mn}_5\text{O}_{12}$

12等が挙げられる。また、上記ガーネット型酸化物は、それぞれのサイトにイオン半径に近い2種類以上の元素が固溶されることがあり、その場合には、 $Al_2Fe_3Y_3O_{12}$ 、 $Al_3Fe_2Y_3O_{12}$ 等を含む $(Al, Fe)_5Y_3O_{12}$ 、 $Y_3(Fe, Mn)_5O_{12}$ 、 $Y_3(Mn, Al)_5O_{12}$ 、 $Y_3(Fe, Mn, Al)_5O_{12}$ 、 $(Y, Sr)_3Fe_5O_{12}$ 、 $(Y, Sr)_3Al_5O_{12}$ 、 $(Y, Sr)_3Mn_5O_{12}$ 、 $(Y, Sr)_3(Fe, Al)_5O_{12}$ 、 $(Y, Sr)_3(Fe, Mn)_5O_{12}$ 、 $(Y, Sr)_3(Mn, Al)_5O_{12}$ 、 $(Y, Sr)_3(Fe, Mn, Al)_5O_{12}$ 等の化学式によってガーネット型酸化物を表すことができる。本発明のサーミスタ素子用焼結体には、ガーネット型酸化物の結晶相として上記に例示した酸化物が1種単独で含まれていてもよいし、2種以上の組み合わせで含まれていてもよい。

尚、サーミスタ素子用焼結体において、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の結晶相が生成されていることは、粉末X線回折分析により、JCPDSカードを用いて同定することができる。即ち、上記化学式は、JCPDSカードが存在する化合物の結晶ピークデータと照合して、その存在を確認することができる。従って、ペロブスカイト型酸化物として上記した $FeYO_3$ 及び $AlYO_3$ の結晶相、ガーネット型酸化物として上記した $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Al_2Fe_3Y_3O_{12}$ 、 $Al_3Fe_2Y_3O_{12}$ の結晶相についても、粉末X線回折分析によって同定することができる。また、各サイトへの2種類以上の元素の固溶は、粉末X線回折パターン上に目的とする結晶構造以外の出発物質のピークがないことや、目的とする結晶構造の粉末X線回折パターンのピークシフトにより確認することができる。

本発明のサーミスタ素子用焼結体には、上記例示した酸化物の結晶相以外に、Sr系酸化物の結晶相が含有している。このSr系酸化物としては、Sr-Al系酸化物、Sr-Fe系酸化物等が挙げられる。これらは1種単独で含まれてもよいし、2種以上の組み合わせで含まれてもよい。尚、本明細書において、「Sr-Al系酸化物」、「Sr-Fe系酸化物」とは、それぞれ、Sr元素とAl元素とを含む酸化物、Sr元素とFe元素とを含む酸化物の総称を指すものであって、Sr-Al-Fe系酸化物やSr-Al-Fe-Mn系酸化物等を含むも

のである。本明細書では、サーミスタ焼結体に対しEDSによる面分析を行ったとき、Sr元素及びAl元素の平均濃度がその両元素を除く他の元素の平均濃度よりも多く検出されれば、「Sr-Al系酸化物の結晶相」を含有するものとみなすことにする。Sr-Fe系酸化物についても同様とする。

5 本発明のサーミスタ素子用焼結体を構成する元素の好ましい組成は、Srのモル数を x 、Yのモル数を $1-x$ 、Mnのモル数を y 、Alのモル数を z 、Feのモル数を $1-y-z$ とすると、 $0.090 \leq x \leq 0.178$ 、 $0.090 \leq y \leq 0.178$ 、 $z \geq 0.275$ 、 $1-y-z \geq 0.025$ である。 $x < 0.090$ 且つ $y < 0.090$ では、 100°C における初期抵抗が大きくなり、絶縁に近い状態となる傾向にあり、一方、 $x > 0.178$ 且つ $y > 0.178$ では、素子の内部が空隙の多い組織となり導電特性を阻害し、特性が不安定になる傾向にある。また、 $z < 0.275$ では、素子の結晶粒子が粒成長して大きくなり過ぎて、初期抵抗のばらつきが大きくなる傾向にある。 $1-y-z < 0.025$ では、熱履歴に対して抵抗変化が大きくなる傾向がある。

15 つまり、上記元素の含有量を所定範囲とすることにより、 300°C における焼結体の抵抗値を $500\text{ k}\Omega$ 以下とすることができ、また、 900°C における抵抗値を 35Ω 以上とすることができる。上記のような抵抗値を有すれば、上限が 1000°C 程度、下限が 300°C 程度までの範囲内にて、良好な温度検知性能を有するサーミスタ素子用焼結体とすることができる。また、上記元素の含有量を所定範囲とすることにより、熱履歴に対しても安定で、耐久性に優れるサーミスタ素子用焼結体とすることができる。

尚、上記説明した各含有量は、Siが含有する場合であっても成り立つ。

25 上記各元素のより好ましい含有量は、 $0.120 \leq x \leq 0.166$ 、 $0.120 \leq y \leq 0.166$ 、 $0.494 \leq z \leq 0.793$ 、 $0.080 \leq 1-y-z$ 、且つ $z/(1-y) \geq 0.55$ である。この範囲であれば、 100°C における焼結体の抵抗値を $500\text{ k}\Omega$ 以下とすることができ、 900°C における抵抗値を 50Ω 以上とすることができる。上記のような抵抗値を有すれば、上限が 1000°C 程度、下限が 100°C 程度までの範囲内にて、良好な温度検知性能を有するサーミスタ素子用焼結体とすることができる。更に、熱履歴に対しても安定で、耐

久性に優れるサーミスタ素子用焼結体とすることができる。

本発明のサーミスタ素子用焼結体を構成する結晶粒子の平均粒子径は、好ましくは $7\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\sim 7\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.1\sim 3\mu\text{m}$ である。結晶粒子の平均粒子径が大きくなり過ぎると、狙いとする材料組成に対しズレを生じたサーミスタ焼結体を得られることがあり、特性の不安定化を招く傾向がある。

本発明の第1のサーミスタ素子用焼結体の製造方法は、Sr、Y、Mn、Al及びFeの各元素を含む各原料粉末を混合し、仮焼して仮焼粉末とし、その後、この仮焼粉末と、少なくともSi元素を含む焼結助剤と、を混合したサーミスタ合成粉末を成形する。そして、このようにして得られた成形体を焼成することで、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有するサーミスタ素子用焼結体を得るのである。

まず、出発原料としての原料粉末、即ち、Y、Sr、Fe、Mn及びAlの各元素を含む各化合物、例えば酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩等の粉末、好ましくは酸化物あるいは炭酸塩の粉末を、湿式混合等の方法で混合、乾燥した後、仮焼した後、仮焼粉末とする。その後、この仮焼粉末と焼結助剤とを混合し、粉碎して「サーミスタ合成粉末」を得る。尚、硫酸塩、硝酸塩を用いる場合には、水に溶解・混合した後に、加熱・重合し、乾燥させたものを仮焼して仮焼粉末とする手法が採用される。

仮焼条件は特に限定されないが、好ましくは $1100\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $1150\sim 1450^{\circ}\text{C}$ の温度で、通常、1時間以上、好ましくは1.5時間以上である。また、仮焼雰囲気は特に限定されないが、通常、大気である。

上記焼結助剤としては、Si元素を含むものを用いるものとし、例えば、 SiO_2 、 CaSiO_3 、 SrSiO_3 等が挙げられる。これらのうち、 SiO_2 が好ましい。また、これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。このSi元素を含む焼結助剤の配合量は、仮焼粉末全体を100質量部とした場合、通常、 $0.3\sim 10$ 質量部、好ましくは $0.3\sim 5$ 質量部、更に好ましくは $0.3\sim 3$ 質量部である。かかる範囲とすることにより、低温による

焼成が可能となり、強度が大きく、高温安定性に優れた素子用焼結体とすることができる。

また、サーミスタ素子用焼結体を形成するために必要な上記原料粉末及び焼結助剤粉末の平均粒子径は特に限定されないが、通常、 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である。粒子径が大きすぎると均一に混合されないことがあり、サーミスタ素子特性のばらつきが大きくなる要因となる。

また、仮焼粉末に少なくともSi元素を含む焼結助剤を混合し、粉碎することで得られるサーミスタ合成粉末は、更にバインダー及び溶剤又は水と混合される。バインダーとしては特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等が挙げられる。上記バインダーの配合量は、上記粉末成分全量に対して、通常、 $5 \sim 20$ 質量%、好ましくは $10 \sim 20$ 質量%である。尚、上記バインダーと混合する際の上記サーミスタ合成粉末の平均粒子径は、 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、これによって、均一に混合することができる。

次いで、これらの混合物を乾燥、造粒して金型プレス成形に適した流動性の良好な成形用粉末を得る。そして、この成形用粉末を用いて、所定の形状に成形する。その後、この成形体を焼成することにより、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有するサーミスタ素子用焼結体を得ることができる。焼成条件は特に限定されないが、好ましい温度は $1400 \sim 1700^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $1400 \sim 1650^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ である。かかる範囲とすることにより、著しい結晶粒成長を抑制することができる。焼成時間は、通常、 $1 \sim 5$ 時間、好ましくは $1 \sim 2$ 時間である。また、焼成雰囲気は特に限定されないが、通常、大気である。

本発明の第2のサーミスタ素子用焼結体の製造方法は、Si元素が実質的に無含有であるとともに、Sr、Y、Mn、Al及びFeの各元素を含む各原料粉末を混合し、仮焼して仮焼粉末とし、その後、この仮焼粉末を粉碎して得られるサーミスタ合成粉末を成形し、次いで、得られた成形体を焼成することにより、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、S

r-A l系酸化物及びS r-F e系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有し、
且つS iを実質的に無含有とするサーミスタ素子用焼結体を得るのである。

上記仮焼粉末を得るまでの工程は、上記第1のサーミスタ素子用焼結体の製造
方法における説明と同様である。第2の製造方法においては、上記仮焼粉末を粉
5 碎することによって、サーミスタ合成粉末とする。（但し、S i元素を含む焼結
助剤は混合させない。）

その後、このサーミスタ合成粉末に、上記第1のサーミスタ素子用焼結体の製
造方法と同様にして、バインダー及び溶剤又は水と混合し、得られる混合物の乾
燥、造粒によって成形用粉末を得る。次いで、この成形用粉末を用いて成形し、
10 上記と同様にして熱処理を行い、サーミスタ素子用焼結体を得る。

尚、出発原料としての原料粉末の平均粒子径等についても、上記第1のサーミ
スタ素子用焼結体の製造方法と同様である。

また、上記第1及び第2のサーミスタ素子用焼結体の製造方法に関わる上記成
形用粉末を用いてサーミスタ素子とする場合には、この成形用粉末及び一对の電
15 極（この電極を構成する材料としては、耐熱性に優れたP t、P t/R h合金等
が好ましい。）を用いて、所定の形状に成形する。その後、この一体化した成形
体を焼成することにより、サーミスタ素子を得ることができる。焼成温度等は上
記と同様であり、かかる範囲とすることにより、電極を構成する材料の劣化を抑
制することもできる。

20 上記焼成は、サヤ内に素子を敷き詰めて蓋をして行うことで、特定成分の揮発
を抑制することができ、また、P t、P t/R h合金等の材料からなる板をサヤ
の底に敷いたり、焼結体と同じ材質からなるサヤを使用する等によってサヤへの
成分の拡散を防止することができる。

本発明のサーミスタ素子用焼結体あるいは上記サーミスタ素子は、上記焼成の
25 後、必要に応じて、更に熱処理を行うことができる。その条件としては、例えば
、800～1100℃、好ましくは850～1100℃、更に好ましくは900
～1100℃の温度で、30時間以上、好ましくは100時間以上、更に好まし
くは200時間以上である。かかる温度及び処理時間で熱処理を行うことにより
、サーミスタ素子用焼結体の抵抗温度特性を更に安定化することができる。また

、熱処理を行う場合の雰囲気は、大気雰囲気でも、大気以外の特別な雰囲気でもよい。更に、上記焼成処理を終えてからこの熱処理を行うまでの時間についても特に限定はなく、焼結体の温度が室温まで低下した後に行うことが好ましい。

本発明のサーミスタ素子用焼結体を用いて得られるサーミスタ素子の一例を図 1 に示す。サーミスタ素子 2 は、サーミスタ素子用焼結体 1 及び一对の電極 9 からなり、それぞれの電極 9 の一端側は、サーミスタ素子用焼結体 1 の内部に埋没している。素子の形状としては特に限定されず、ビード型以外に、ディスク型、ロッド型、ワッシャー型等のいずれであってもよい。

本発明の温度センサは、上記サーミスタ素子用焼結体を用いてなるものである。また、サーミスタ素子用焼結体に電極が配設されたサーミスタ素子を用いてなるものであってもよい。温度センサの一例を図 2 に示す。図 2 は、自動車の排気ガス通路に設けられて排気ガス温度を検出するための温度センサの構造を示す部分破断側面図である。この温度センサは、サーミスタ素子 2 を有底筒状の金属チューブ 3 の内部に収容したものである。金属チューブ 3 は、その先端側 3 a が閉塞し、後端側 3 b が開放される。金属チューブ 3 の基端側 3 b には、フランジ 4 がアルゴン溶接される。フランジ 4 上には、六角ナット部 5 及びネジ部 5 b を有するナット 5 が回転自在に挿通される。フランジ 4 の基端側 4 a には、継手 6 がアルゴン溶接される。金属チューブ 3、フランジ 4 及び継手 6 の内部には、一对のシース芯線 7 を内包するシース 8 が配置される。金属チューブ 3 の内部においてシース 8 の先端側 8 a へ突出するシース芯線 7 には、サーミスタ素子 2 が Pt/Rh 合金線 9 を介して接続される。金属チューブ 3 の先端側 3 a の内部には、酸化ニッケル製のペレット 10 が配置される。また、サーミスタ素子 2 の周囲にはセメント 11 が充填される。継手 6 の内部においてシース 8 の基端側 8 b へ突出するシース芯線 7 には、端子 12 を介して一对のリード線 13 が接続される。これらリード線 13 は、耐熱ゴム製の補助リング 14 に内包される。シース芯線 7 及びリード線 13 は互いにかしめ端子 12 により接続される。

図面の簡単な説明

図 1 は、サーミスタ素子の一例を示す概略説明図である。

図2は、温度センサの一例を示す概略説明図である。

図3は、実施例1～33のサーミスタ素子用焼結体の組成を3成分系状態図の形態で示す。中心から左下に向かってFeのモル数を、右下に向かってAlのモル数を、上に向かってSr又はMnのモル数を示す。

5 図4は、実施例4で得られた焼結体の組織のSEM像（反射電子像）を示す説明図である。

図5は、実施例18で得られた焼結体の組織のSEM像（反射電子像）を示す説明図である。

10 図6は、実施例4で得られた焼結体の粉末X線回折パターンを示す説明図である。

図7は、実施例18で得られた焼結体の粉末X線回折パターンを示す説明図である。

図8は、実施例33で得られた焼結体の粉末X線回折パターンを示す説明図である。

15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これら実施例によって何ら限定されるものではない。

〔1〕サーミスタ素子の製造

20 実施例1～31

25 Y_2O_3 粉末（純度99.9%以上、平均粒子径 $1.1\mu m$ ）、 $SrCO_3$ 粉末（純度99.0%以上、平均粒子径 $0.5\mu m$ ）、 Fe_2O_3 粉末（純度99.2%以上、平均粒子径 $0.9\mu m$ ）、 MnO_2 粉末（純度99.0%以上、平均粒子径 $1.2\mu m$ ）、及び Al_2O_3 粉末（純度99.5%以上、平均粒子径 $0.6\mu m$ ）、を用いて、Srのモル数をx、Yのモル数を $1-x$ 、Mnのモル数をy、Alのモル数をz、Feのモル数を $1-y-z$ とした場合に、x、y及びzが表1～3に示される値となるように秤量し、湿式混合した。その後、乾燥して粉末状とし、大気中、 $1400^\circ C$ で2時間仮焼した。次いで、この仮焼粉末100質量部に対して1質量部の焼結助剤（ SiO_2 粉末、平均粒子径 $1.5\mu m$

)、を更に添加して、湿式粉碎、乾燥し、サーミスタ合成粉末を得た。

その後、このサーミスタ合成粉末100質量部に対して主成分をポリビニルブチラールとするバインダーを20質量部添加して混合、乾燥し、整粒して、造粒粉末を得た。

5 次いで、この造粒粉末を用いて、金型成型法にてプレス成形（プレス圧；4500 kg/cm³）して図1に示す一对の電極の一端側が埋設された六角形状（厚さ1.24mm）の成形体を得て、大気中、1550℃で1時間焼成して、実施例1～31のサーミスタ素子を製造した。

実施例32、33

10 Y₂O₃粉末（純度99.9%以上、平均粒子径1.1μm）、SrCO₃粉末（純度99.0%以上、平均粒子径0.5μm）、Fe₂O₃粉末（純度99.2%以上、平均粒子径0.9μm）、MnO₂粉末（純度99.0%以上、平均粒子径1.2μm）、及びAl₂O₃粉末（純度99.5%以上、平均粒子径0.6μm）、を用いて、Srのモル数をx、Yのモル数を1-x、Mnのモル数をy、Alのモル数をz、Feのモル数を1-y-zとした場合に、x、y及びzが表3に示される値となるように秤量し、湿式混合した。その後、乾燥して粉末状とし、大気中、1400℃で2時間仮焼した。次いで、この仮焼粉末を湿式粉碎し、乾燥してサーミスタ合成粉末を得た。

15 20 その後、このサーミスタ合成粉末100質量部に対して主成分をポリビニルブチラールとするバインダーを20質量部添加して混合、乾燥し、整粒して、造粒粉末を得た。

25 次いで、この造粒粉末を用いて、金型成型法にてプレス成形（プレス圧；4500 kg/cm³）して図1に示す一对の電極の一端側が埋設された六角形状（厚さ1.24mm）の成形体を得て、大気中、1550℃で1時間焼成して、実施例32及び33のサーミスタ素子を製造した。尚、この実施例32及び33は、原料粉末において不可避免的にSi元素が極微量含まれるものもあったが、上記実施例1～31とは異なり、SiO₂粉末よりなる焼結助剤は添加していないものである。従って、得られるサーミスタ素子（サーミスタ素子用焼結体）には、Si元素が実質的に無含有の状態になっている。尚、Si元素が実質的に無含有

であると判断するにあたり、本明細書では、得られたサーミスタ素子用焼結体の化学分析を行ったときに検出されるS i元素を酸化物換算したときに、その量が0.3質量%以上でない場合には、S i元素は「実質的に無含有」であるものとした。

5 比較例1

10 Y_2O_3 粉末（純度99.9%以上、平均粒子径 $1.1\mu m$ ）、 $SrCO_3$ 粉末（純度99.0%以上、平均粒子径 $0.5\mu m$ ）、 Cr_2O_3 粉末（純度99.3%以上、平均粒子径 $0.5\mu m$ ）、 Fe_2O_3 粉末（純度99.2%以上、平均粒子径 $0.9\mu m$ ）、及び TiO_2 粉末（純度99.2%以上、平均粒子径 $1.8\mu m$ ）、を用いて、Srのモル数をx、Yのモル数を $1-x$ 、Feのモル数をy、Tiのモル数をz、Crのモル数を $1-y-z$ とした場合に、x、y及びzが表3に示される値となるように秤量した以外は、実施例1と同様にしてサーミスタ素子を得た。

15 [2] サーミスタ素子の評価

2-1. 組織観察

20 実施例1～33で得られたサーミスタ素子を構成するサーミスタ焼結体の組織観察を、日本電子社製走査型電子顕微鏡「JED-2110型」を用いて加速電圧20kV、倍率2000倍で行った。この観察から、結晶の平均粒子径を算出した。その結果を表1～表3に示す。また、得られた組織の反射電子像の例を実施例4及び18について図4及び図5に示す。

2-2. 結晶相の分析

25 実施例1～33で得られたサーミスタ素子を構成するサーミスタ焼結体の粉末X線回折分析、及びEDS分析し、各焼結体に存在する結晶相を求めた。その結果を表1～表3に併記した。また、得られたX線回折パターンの例を実施例4、18及び33について図6、図7及び図8に示す。検出ピークの同定は、JCPDSカードを用いて行った。

表1

実施例	x	y	z	1-y-z	Al/(Al+Fe) (%)	結晶の 平均粒子 径 (μm)	ペロブスカイト 型化合物 結晶相	ガーネット型 化合物結晶相	他の結晶相
1	0.116	0.116	0.227	0.657	26	10	FeYO_3	$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$	$\text{Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O, Sr-Y-O}$
2	0.111	0.111	0.260	0.629	29	8	FeYO_3	$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$	$\text{Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O, Sr-Y-O}$
3	0.106	0.106	0.291	0.602	33	7	FeYO_3	$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$	$\text{Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O, Sr-Y-O}$
4	0.102	0.102	0.320	0.578	36	7	FeYO_3	$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$	$\text{Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O, Sr-Y-O}$
5	0.098	0.098	0.346	0.556	38	5	FeYO_3	$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$	$\text{Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O, Sr-Y-O}$
6	0.095	0.095	0.370	0.536	41	4	FeYO_3	$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$	$\text{Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O, Sr-Y-O}$
7	0.110	0.110	0.370	0.520	42	4	FeYO_3	$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$	$\text{Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O, Sr-Y-O, Sr-Si-Y-O, Si-Sr-O}$
8	0.221	0.221	0.369	0.410	47	4	FeYO_3	$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$	$\text{Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O, Sr-Y-O, Sr-Si-Y-O, Si-Sr-O}$
9	0.192	0.192	0.451	0.357	56	3	FeYO_3	$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$	$\text{Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O, Sr-Y-O, Sr-Si-Y-O, Si-Sr-O}$
10	0.181	0.181	0.484	0.336	59	3	FeYO_3	$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$	$\text{Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O, Sr-Y-O, Sr-Si-Y-O, Si-Sr-O}$
11	0.170	0.170	0.513	0.316	62	3	FeYO_3	$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$	$\text{Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O, Sr-Y-O, Sr-Si-Y-O, Si-Sr-O}$
12	0.106	0.106	0.414	0.480	46	4	FeYO_3	$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$	$\text{Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O, Sr-Y-O, Sr-Si-Y-O, Si-Sr-O}$
13	0.126	0.126	0.494	0.380	57	3	FeYO_3	$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$	$\text{Sr-Al-O, Si-O, Sr-Fe-O, Sr-Y-O, Sr-Si-Y-O, Si-Sr-O}$
14	0.149	0.149	0.581	0.270	68	1	AlYO_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{Sr-Al-O, Si-O, Sr-Y-O, Sr-Si-Y-O, Si-Sr-O}$

表2

実施例	x	y	z	1-y-z	Al/(Al+Fe) (%)	結晶の 平均粒子 径 (μm)	ペロブスカイト 型化合物 結晶相	ガーネット型 化合物結晶相	他の結晶相
15	0.161	0.161	0.629	0.210	75	≤ 1	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , Si-O , Sr-Y-O , Sr-Si-Y-O , Si-Sr-O
16	0.175	0.175	0.685	0.140	83	≤ 1	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$, Si-O , Sr-Y-O , Sr-Si-Y-O , Si-Sr-O
17	0.148	0.148	0.672	0.180	79	≤ 1	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , Si-O , Sr-Y-O , Sr-Si-Y-O , Si-Sr-O
18	0.157	0.157	0.713	0.130	85	≤ 1	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , Si-O , Sr-Y-O , Sr-Si-Y-O , Si-Sr-O
19	0.160	0.160	0.730	0.110	87	≤ 1	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , Si-O , Sr-Y-O , Sr-Si-Y-O , Si-Sr-O
20	0.162	0.162	0.738	0.100	88	≤ 1	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , Si-O , Sr-Y-O , Sr-Si-Y-O , Si-Sr-O
21	0.164	0.164	0.746	0.090	89	≤ 1	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , Si-O , Sr-Y-O , Sr-Si-Y-O , Si-Sr-O
22	0.166	0.166	0.754	0.080	90	≤ 1	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , Si-O , Sr-Y-O , Sr-Si-Y-O , Si-Sr-O
23	0.153	0.153	0.767	0.080	91	≤ 1	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , Si-O , Sr-Y-O , Sr-Si-Y-O , Si-Sr-O
24	0.140	0.140	0.780	0.080	91	≤ 1	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , Si-O , Sr-Y-O , Sr-Si-Y-O , Si-Sr-O

表3

実施例	x	y	z	1-y-z	Al/(Al+Fe) (%)	結晶の 平均粒子 径(μm)	ペロブスカイト 型化合物結 晶相	ガーネット型 化合物結晶相	他の結晶相
25	0.127	0.127	0.793	0.080	91	≤ 1	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , Si-O , Sr-Y-O , Sr-Si-Y-O , Si-Sr-O
26	0.084	0.084	0.836	0.080	91	2	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , Si-O , Sr-Y-O , Sr-Si-Y-O , Si-Sr-O
27	0.173	0.173	0.787	0.040	95	≤ 1	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$, Si-O , Sr-Y-O , Sr-Si-Y-O , Si-Sr-O
28	0.087	0.087	0.873	0.040	96	1	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , Si-O , Sr-Y-O , Sr-Si-Y-O , Si-Sr-O
29	0.071	0.071	0.889	0.040	96	2	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , Si-O , Sr-Y-O , Sr-Si-Y-O , Si-Sr-O
30	0.046	0.046	0.914	0.040	96	4	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , Si-O , Sr-Y-O , Sr-Si-Y-O , Si-Sr-O
31	0.137	0.137	0.853	0.010	99	1	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , Si-O , Sr-Y-O , Sr-Si-Y-O , Si-Sr-O
32	0.173	0.173	0.787	0.040	95	≤ 1	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$
33	0.140	0.173	0.787	0.040	95	≤ 1	Al_2O_3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Sr-Al-O , $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$
比較例1	0.070	0.219	0.050	0.731	-	3	-	-	-

(注) 比較例1におけるx, y, z及び1-y-zは、それぞれ、Sr, Fe, Ti及びCrのモル数を示す。

2-3. 性能試験 (抵抗値の測定、B定数及びB定数のばらつきの測定)

実施例1～33及び比較例1で得られたサーミスタ素子50個の抵抗値(kΩ)を、100、300、600及び900℃において初期抵抗値として測定した。そして、得られた抵抗値に基づいて、下記式(1)によりB定数(K)を算出した。表に記載の数値は50個のデータの中央値に相当する素子の特性で、その実施例の代表値として示している。

$$B \text{ 定数} = \ln(R/R_0) / (1/T - 1/T_0) \quad \dots (1)$$

R; 絶対温度T(K)のときの抵抗値(kΩ)

R₀; 絶対温度T₀(K)のときの抵抗値(kΩ)

尚、TはT₀より高い絶対温度である。

また、100～900℃の範囲で見たB定数のばらつきを、50個のデータの3σがB定数の平均値に対して、どの程度のばらつきを有するかを下記式(2)により算出した。

$$B \text{ 定数のばらつき}(\%) = 3\sigma / \text{平均値} \quad \dots (2)$$

以上の結果を表4～表6に示す。また、各試料を組成別にプロットした3成分系状態図を図3に示す。各プロット近辺に付した数字は、100℃及び900℃の初期抵抗値である。尚、実施例32及び33のプロットは、図3には未表示である。

表4

衣生

		抵抗値(kΩ)				B定数				初期のB定数の ばらつき(%)
		100℃	300℃	600℃	900℃	B100-300	B300-600	B600-900		
実施例1	初期	243.9	3.890	0.249	0.048	4423	4584	5588	2.0	
	耐久後	377.8	4.884	0.258	0.049	4647	4902	5677		
実施例2	初期	342.4	5.155	0.303	0.056	4484	4723	5790	1.5	
	耐久後	480.4	6.150	0.319	0.057	4657	4936	5891		
実施例3	初期	872.2	9.868	0.486	0.075	4789	5020	6359	1.0	
	耐久後	697.3	8.468	0.452	0.073	4714	4886	6233		
実施例4	初期	813.1	10.53	0.549	0.085	4645	4924	6359	0.8	
	耐久後	814.6	10.50	0.560	0.089	4651	4886	6275		
実施例5	初期	1423	17.03	0.807	0.113	4730	5084	6701	0.8	
	耐久後	1325	16.04	0.790	0.114	4717	5020	6621		
実施例6	初期	1541	19.72	0.987	0.141	4658	4994	6635	0.8	
	耐久後	1578	20.64	1.034	0.148	4635	4992	6644		
実施例7	初期	821.0	10.37	0.519	0.085	4672	4994	6182	0.8	
	耐久後	800.0	9.738	0.504	0.084	4711	4938	6119		
実施例8	初期	19.56	0.396	0.035	0.013	4168	4034	3314	0.8	
	耐久後	43.40	0.673	0.036	0.014	4453	4866	3378		
実施例9	初期	55.39	0.964	0.073	0.023	4330	4311	3958	0.7	
	耐久後	93.83	1.422	0.074	0.023	4477	4927	4010		
実施例10	初期	78.24	1.322	0.094	0.027	4361	4407	4232	0.6	
	耐久後	104.2	1.684	0.098	0.027	4408	4747	4337		
実施例11	初期	118.4	2.055	0.140	0.037	4332	4474	4587	0.6	
	耐久後	114.5	1.993	0.138	0.036	4329	4448	4573		

表5

式

		抵抗値 (kΩ)				B定数			初期のB定数の ばらつき (%)
		100℃	300℃	600℃	900℃	B100-300	B300-600	B600-900	
実施例12	初期	906.2	11.41	0.594	0.101	4675	4927	6034	0.8
	耐久後	924.8	11.65	0.613	0.105	4675	4910	6026	
実施例13	初期	439.5	7.652	0.470	0.097	4329	4653	5391	0.5
	耐久後	383.6	7.234	0.461	0.097	4243	4589	5320	
実施例14	初期	296.2	4.707	0.301	0.073	4426	4583	4838	0.4
	耐久後	297.5	4.753	0.305	0.074	4421	4580	4846	
実施例15	初期	197.9	3.397	0.232	0.061	4344	4477	4577	0.3
	耐久後	194.1	3.373	0.230	0.060	4331	4474	4613	
実施例16	初期	132.1	2.548	0.179	0.048	4220	4430	4483	0.3
	耐久後	131.0	2.543	0.181	0.049	4212	4409	4472	
実施例17	初期	268.6	4.893	0.334	0.085	4280	4474	4668	0.3
	耐久後	264.5	4.793	0.330	0.085	4286	4460	4616	
実施例18	初期	153.1	3.381	0.260	0.072	4074	4276	4369	0.3
	耐久後	147.1	3.280	0.256	0.071	4064	4252	4359	
実施例19	初期	102.9	2.664	0.227	0.067	3904	4104	4182	0.3
	耐久後	94.63	2.553	0.223	0.066	3861	4065	4137	
実施例20	初期	117.1	2.878	0.239	0.070	3960	4150	4197	0.3
	耐久後	110.7	2.823	0.239	0.071	3921	4115	4163	
実施例21	初期	81.71	2.370	0.215	0.065	3784	4002	4073	0.3
	耐久後	74.93	2.268	0.211	0.065	3738	3959	4031	
実施例22	初期	59.31	1.872	0.177	0.055	3693	3936	3989	0.3
	耐久後	54.51	1.782	0.173	0.055	3655	3885	3946	

表6

表1

		抵抗値(kΩ)				B定数			初期のB定数の ばらつき(%)
		100℃	300℃	600℃	900℃	B100-300	B300-600	B600-900	
実施例23	初期	125.5	3.389	0.289	0.084	3860	4104	4204	0.3
	耐久後	110.3	3.152	0.280	0.083	3800	4037	4147	
実施例24	初期	261.4	5.974	0.455	0.124	4038	4295	4435	0.3
	耐久後	239.0	5.677	0.440	0.121	3997	4264	4405	
実施例25	初期	354.5	8.699	0.666	0.176	3962	4285	4551	0.3
	耐久後	320.6	8.178	0.641	0.171	3921	4246	4505	
実施例26	初期	4586	78.93	4.814	1.044	4341	4664	5218	0.4
	耐久後	1709	38.74	3.045	0.772	4046	4241	4683	
実施例27	初期	14.38	0.825	0.112	0.041	3055	3335	3410	0.3
	耐久後	12.58	0.762	0.108	0.040	2996	3263	3342	
実施例28	初期	4995	74.46	4.167	0.890	4495	4808	5271	0.4
	耐久後	2108	39.91	2.854	0.706	4239	4398	4771	
実施例29	初期	2573	59.20	4.692	1.196	4031	4227	4665	0.4
	耐久後	1004	29.92	3.001	0.893	3755	3834	4139	
実施例30	初期	124258	1614	56.86	8.649	4642	5579	6428	0.8
	耐久後	31152	424.9	21.86	4.715	4590	4947	5236	
実施例31	初期	90.52	4.063	0.465	0.151	3317	3613	3843	0.4
	耐久後	55.74	2.920	0.381	0.133	3152	3393	3608	
実施例32	初期	75.27	2.446	0.233	0.069	3662	3918	4138	0.4
	耐久後	69.09	2.257	0.226	0.069	3656	3838	4055	
実施例33	初期	47.52	1.781	0.193	0.061	3510	3703	3933	0.4
	耐久後	43.29	1.628	0.184	0.060	3506	3639	3810	
比較例1	初期	122679	97.49	1.004	0.075	7628	7630	8855	3.5
	耐久後	95942	90.00	1.023	0.076	7450	7466	8893	

また、耐久性を調べるために、上記サーミスタ素子を大気中、1000℃で150時間熱処理し、上記と同様にして耐久後抵抗値として測定し、100、300、600及び900℃における耐久後抵抗値を用い、上記と同様にしてB定数を算出し、表4～表6に併記した。

5 更に、上記熱処理後の抵抗変化率(%)を下記式(3)により求めた。

$$\text{抵抗変化率} = \{ (R_T' - R_T) / R_T \} \times 100 \quad \dots (3)$$

R_T ; 熱処理前の絶対温度Tにおける抵抗値 (k Ω)

R_T' ; 熱処理後の絶対温度Tにおける抵抗値 (k Ω)

また、上記抵抗変化率の温度換算値(℃)を下記式(4)により求めた。

10
$$\text{温度換算値} = \{ (B \times T) / \{ \ln (R_T' / R_T) \times T + B \} \} - T \quad \dots (4)$$

B ; 絶対温度Tにおける初期のB定数

以上の結果を表7に示す。

表7

	抵抗変化率(%)				温度換算値(℃)			
	100	300	600	900	100	300	600	900
実施例1	55	26	4	1	-13	-16	-6	-3
実施例2	40	19	5	2	-10	-13	-8	-4
実施例3	-20	-14	-7	-4	7	10	9	8
実施例4	0	0	2	5	0	0	-3	-10
実施例5	-7	-6	-2	0	2	4	2	0
実施例6	2	5	5	5	-1	-3	-7	-9
実施例7	-3	-6	-3	-1	1	4	4	2
実施例8	122	70	3	1	-25	-39	-6	-5
実施例9	69	48	2	0	-16	-28	-3	-2
実施例10	33	27	4	1	-9	-18	-7	-2
実施例11	-3	-3	-1	-1	1	2	2	3
実施例12	2	2	3	3	-1	-1	-5	-8
実施例13	-13	-5	-2	0	4	4	3	-1
実施例14	0	1	1	1	0	-1	-2	-3
実施例15	-2	-1	-1	-2	1	1	1	5
実施例16	-1	0	1	1	0	0	-2	-4
実施例17	-2	-2	-1	0	1	2	2	-1
実施例18	-4	-3	-2	-1	1	2	3	4
実施例19	-8	-4	-2	-1	3	3	4	2
実施例20	-5	-2	0	1	2	2	0	-4
実施例21	-8	-4	-2	-1	3	4	3	2
実施例22	-8	-5	-2	-1	3	4	4	2
実施例23	-12	-7	-3	-2	5	6	6	5
実施例24	-9	-5	-3	-2	3	4	6	7
実施例25	-10	-6	-4	-2	4	5	7	8
実施例26	-63	-51	-37	-26	35	55	72	85
実施例27	-13	-8	-3	-2	6	8	8	6
実施例28	-58	-46	-32	-21	29	46	58	64
実施例29	-61	-49	-36	-25	36	58	80	93
実施例30	-75	-74	-62	-45	47	91	130	146
実施例31	-38	-28	-18	-12	22	32	41	49
実施例32	-8	-8	-3	-1	3	7	6	3
実施例33	-9	-9	-5	-2	4	8	10	5
比較例1	-22	-8	2	1	5	3	-2	-2

〔3〕実施例の効果

表1～表3より、Sr、Y、Mn、Al、Fe、Si及びOを含有する実施例1～31、並びに、Sr、Y、Mn、Al、Fe及びOを含有し、Siが実質的に無含有である実施例32及び33は、ペロブスカイト型酸化物（ FeYO_3 又は AlYO_3 ）、ガーネット型酸化物（ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 又は $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$ ）を含有していると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方を含有していることが分かる。また、実施例1～33では、Sr-Y-OあるいはSr-Si-Y-O等も存在し得ることが分かる。

実施例4のサーミスタ素子（サーミスタ素子用焼結体）の粉末X線回折パターン（図6参照）からは、ペロブスカイト型構造の FeYO_3 （JCPDSカードNo. 39-1489）、ガーネット型構造の $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$ （JCPDSカードNo. 44-0227）、Sr-Fe系酸化物の存在を確認することができる。ここで、実施例4のサーミスタ素子においてSr-Al系酸化物が生成されていることは、微量であるため粉末X線回折では検出することができないが、EDSによる面分析を行うことによってその存在を確認することができる。尚、本明細書では、EDSによるサーミスタ焼結体の面分析を行ったとき、Sr元素及びAl元素の平均濃度がその両元素を除く他の元素の平均濃度よりも多く検出されれば、「Sr-Al系酸化物の結晶相」を含有するものとみなしている。また、図4に示す実施例4の反射電子像から、このサーミスタ素子を構成するサーミスタ焼結体の結晶粒子は角状で、平均粒子径は7 μm 程度と大きいことが分かる。

実施例18のサーミスタ素子（サーミスタ素子用焼結体）の粉末X線回折パターン（図7参照）からは、ペロブスカイト型構造の AlYO_3 （JCPDSカードNo. 33-0041）、ガーネット型構造の $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ （JCPDSカードNo. 09-0310）、Sr-Al系酸化物（ SrAl_2O_4 ；JCPDSカードNo. 34-0379、 $\text{Sr}_5\text{Al}_2\text{O}_8$ ；JCPDSカードNo. 10-0065）、及びSi酸化物（ Sr_2SiO_4 ；JCPDSカードNo. 39-1256）の存在を確認することができる。尚、図5に示す実施例18の反射電子像から、このサーミスタ素子を構成するサーミスタ焼結体の結晶粒子は小さ

く、緻密に構成されていることが分かる。

更に、実施例 33 のサーミスタ素子（サーミスタ素子用焼結体）の粉末 X 線回折パターン（図 8 参照）からは、ペロブスカイト型構造の $AlYO_3$ 、ガーネット型構造の $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Sr-Al$ 系酸化物（ $SrAl_2O_4$ ）、及び $Al_2Y_4O_9$ （JCPDS カード No. 34-0368 又は 14-0475）の存在を確認することができる。

また、表 4～表 6 より、実施例 1～33 は、Ti 元素を含有しないサーミスタ素子であるため、初期特性が比較例 1 と比べて B 定数が極めて小さく、更に揮発し易い Cr 元素を含有しないことから B 定数のばらつきが比較例 1 と比べて小さく、2.0% 以下であることが分かる。このように Ti 元素、Cr 元素を含有せず、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の結晶相を含有すると共に、 $Sr-Al$ 系酸化物及び $Sr-Fe$ 系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有する実施例 1～33 のサーミスタ素子は、比較例 1 のそれよりも B 定数のばらつきが小さく、且つ特性ばらつきが小さいため、優れた特性を有していることが分かる。実施例 32 及び 33 のように、Si を含有しない場合であっても同様に優れた性能を示す。

表 7 より、実施例 1 及び 2 は、 $z < 0.275$ であるため、また、実施例 8～10、26、28、29 及び 30 は、 x 及び y が上記の好ましい範囲外であるため、更には、実施例 31 は、 $1-y-z < 0.025$ であるため、抵抗変化率及び温度換算値がともにやや大きくなり、熱履歴に対してやや不安定な特性を示した。

一方、 $0.090 \leq x \leq 0.178$ 、 $0.090 \leq y \leq 0.178$ 、 $z \geq 0.275$ 及び $1-y-z \geq 0.025$ の範囲で組成比を変えて得られる実施例 3～7、11～25、27、32 及び 33 は、100、300、600 及び 900℃ における温度換算値は全て 10℃ 以内であり、熱履歴に対して安定な特性を示し、高い耐久性を有することが分かる。特に、 $0.126 \leq x \leq 0.166$ 、 $0.126 \leq y \leq 0.166$ 、 $z \geq 0.494$ 、 $1-y-z \geq 0.080$ であり、且つ $Al / (Al + Fe)$ 比の高い実施例 13～15 及び 17～25 は、100℃ における抵抗値が 500 kΩ 以下、且つ 900℃ における抵抗値が 50 Ω 以上と

小さくなり過ぎることなく、更に、温度換算値が全て8℃以内であり、広い温度範囲において優れた温度検知性能を有するとともに、熱履歴に対して非常に安定な特性を示すことが分かる。このように、特定の構成元素の割合を所定範囲内に設定することで、優れた温度検知性能を有するサーミスタ素子を提供可能なことが分かる。

尚、参考例として、室温～1000℃程度、少なくとも100～1000℃程度の温度範囲において優れた温度検知性能を有し、熱履歴の前後において抵抗値の変化の小さいサーミスタ素子用焼結体を提供することを目的として、Sr、Y、Mn、Al、Fe及びOを含有し、Crを含有しないサーミスタ素子用焼結体であって、Srのモル数をx、Yのモル数を1-x、Mnのモル数をy、Alのモル数をz、Feのモル数を1-y-zとすると、 $0.090 \leq x \leq 0.178$ 、 $0.090 \leq y \leq 0.178$ 、 $z \geq 0.275$ 、 $1-y-z \geq 0.025$ の各範囲にあるサーミスタ素子用焼結体を挙げることができる。このサーミスタ素子用焼結体を構成するSr、Y、Mn、Al、Fe及びOを含有する化合物は、 $Y_{1-x}Sr_xFe_{1-y-z}Mn_yAl_zO_3$ で表される。その結晶構造は、好ましくはペロブスカイト型(ABO_3)であり、例えば、Aサイトが($Y_{1-x}Sr_x$)、Bサイトが($Fe_{1-y-z}Mn_yAl_z$)である($Y_{1-x}Sr_x$)($Fe_{1-y-z}Mn_yAl_z$) O_3 で示される組成である。

上記組成では、Aサイトを占めるYとSr、及びBサイトを占めるFeとMnとAlのイオン半径がそれぞれ近い値であるため、組成比を自由に変化させて、素子の抵抗値やB定数を容易に調整することができる。

また、Bサイトを占めるMnの酸化物は導電性が高く、一方、Alの酸化物は絶縁性が高いため、Mn及びAlの組成比を変化させることによって、目的のバルク導電特性を備えるサーミスタ素子とすることができる。更に、Feの酸化物は半導体的性質があるため、Feが含有されることによってバルク導電特性に一層変化を与えることができる。

このサーミスタ素子用焼結体は、更に、焼結助剤由来成分を含有するものとすることができる。この焼結助剤由来成分としては、上記において例示した焼結助剤をそのまま適用することができる。

ここで、上記 x 、 y 及び z の各モル数は、好ましくは $0.095 \leq x \leq 0.175$ 、 $0.095 \leq y \leq 0.175$ 、 $z \geq 0.291$ 及び $1 - y - z \geq 0.040$ であり、特に好ましくは $0.126 \leq x \leq 0.166$ 、 $0.126 \leq y \leq 0.166$ 、 $z \geq 0.494$ 及び $1 - y - z \geq 0.080$ である。

5 また、上記目的を達成するために、 Sr 、 Y 、 Mn 、 Al 及び Fe の各元素を含む原料粉末を混合し、仮焼した粉末に焼結助剤を添加したサーミスタ合成粉末を成形し、得られた成形体を焼成して得られ、 Sr のモル数を x 、 Y のモル数を $1 - x$ 、 Mn のモル数を y 、 Al のモル数を z 、 Fe のモル数を $1 - y - z$ とすると、 $0.090 \leq x \leq 0.178$ 、 $0.090 \leq y \leq 0.178$ 、 $z \geq 0.275$ 、 $1 - y - z \geq 0.025$ の各範囲にあるサーミスタ素子用焼結体であるものとすることもできる。

ここで、この製造方法は、上記第 1 において説明した製造方法をそのまま適用することができる。また、上記 x 、 y 及び z の各モル数は、上記において示した好ましい数値範囲をそのまま適用することができる。

15 上記説明における具体例としては、上記実施例 1～31 及び比較例 1 において説明することができる。即ち、表 1～表 3 における x 、 y 、 z 及び $1 - y - z$ の各モル数を有する化合物からなるサーミスタ素子用焼結体は、表 4～表 6 に示した 100 、 300 、 600 及び 900°C の各温度における抵抗値と、これらの抵抗値を求めて得られる $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 及び $600 \sim 900^\circ\text{C}$ の各範囲における B 定数と、から評価することができる。また、抵抗変化率及び温度換算値についても表 7 を適用することができる。

20 このようなサーミスタ素子用焼結体によれば、所定の構成元素 (Sr 、 Y 、 Mn 、 Al 、 Fe 及び O) を含有する化合物の組成を所定の範囲内で設定することで熱履歴に対する抵抗変化が小さいサーミスタ素子用焼結体を得ることができる。また、更に限定された範囲内に設定することにより、従来 (300°C 以上) よりも低い温度 (300°C 未満、 100°C 付近まで) で使用可能で、熱履歴に対する抵抗変化が小さいサーミスタ素子用焼結体を得ることができる。また、上記のようにして製造されたサーミスタ素子用焼結体には、製造時に Cr 元素のような、易揮発成分がないために、特性のばらつきが小さい素子用焼結体とすることが

できる。

【発明の効果】

本発明のサーミスタ素子用焼結体によれば、所定の元素（Sr、Y、Mn、Al、Fe及びO）を含有する焼結体は、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有することで、個体間のB定数のばらつきが小さく、少なくとも300℃付近から1000℃程度までの範囲内で温度検知が可能なものとすることができる。焼結体を構成する元素として、Siを更に含む場合も同様である。

また、構成元素の含有量を、更に限定された範囲内に設定することにより、300℃における焼結体の抵抗値が500kΩ以下、好ましくは100℃における抵抗値が500kΩ以下、900℃における抵抗値が35Ω以上、好ましくは50Ω以上となるサーミスタ素子用焼結体とすることができ、その結果、検出温度の上限が1000℃程度であり、従来（300℃以上）よりも低い温度（300℃未満、100℃付近まで）で温度検知が可能で、熱履歴に対する抵抗変化が小さいサーミスタ素子用焼結体とすることができる。

本発明のサーミスタ素子用焼結体の製造方法によれば、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有するサーミスタ素子用焼結体を効率良く製造することができる。

本発明のサーミスタ素子用焼結体を用いて得られるサーミスタ素子、更には温度センサによれば、広い温度範囲において優れた温度検知性能を有するものとして有用である。

請求の範囲

1. Sr、Y、Mn、Al、Fe及びOを含有するサーミスタ素子用焼結体であって、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有することを特徴とするサーミスタ素子用焼結体。

2. 粉末X線回折分析により、上記ペロブスカイト型酸化物として、 FeYO_3 及び／又は AlYO_3 が同定され、上記ガーネット型酸化物として、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$ 及び $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Y}_3\text{O}_{12}$ から選ばれる少なくとも1種が同定される請求項1に記載のサーミスタ素子用焼結体。

3. 上記ペロブスカイト型酸化物及び／又は上記ガーネット型酸化物のYサイトにはSrが、AlサイトにはMn及び／又はFeが、FeサイトにはAl及び／又はMnがそれぞれ固溶している請求項1に記載のサーミスタ素子用焼結体。

4. Srのモル数をx、Yのモル数を $1-x$ 、Mnのモル数をy、Alのモル数をz、Feのモル数を $1-y-z$ とすると、 $0.090 \leq x \leq 0.178$ 、 $0.090 \leq y \leq 0.178$ 、 $z \geq 0.275$ 、及び $1-y-z \geq 0.025$ の各範囲にある請求項1に記載のサーミスタ素子用焼結体。

5. 更に、Siを含有する請求項1に記載のサーミスタ素子用焼結体。

6. 粉末X線回折分析により、上記ペロブスカイト型酸化物として、 FeYO_3 及び／又は AlYO_3 が同定され、上記ガーネット型酸化物として、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Y}_3\text{O}_{12}$ 及び $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Y}_3\text{O}_{12}$ から選ばれる少なくとも1種が同定される請求項5に記載のサーミスタ素子用焼結体。

7. 上記ペロブスカイト型酸化物及び／又は上記ガーネット型酸化物のYサイトにはSrが、AlサイトにはMn及び／又はFeが、FeサイトにはAl及び／又はMnがそれぞれ固溶している請求項5に記載のサーミスタ素子用焼結体。

8. Srのモル数をx、Yのモル数を $1-x$ 、Mnのモル数をy、Alのモル数をz、Feのモル数を $1-y-z$ とすると、 $0.090 \leq x \leq 0.178$ 、 $0.090 \leq y \leq 0.178$ 、 $z \geq 0.275$ 、及び $1-y-z \geq 0.025$ の各範囲にある請求項5に記載のサーミスタ素子用焼結体。

9. Sr、Y、Mn、Al及びFeの各元素を含む各原料粉末を混合し、仮焼して仮焼粉末とし、その後、該仮焼粉末と、少なくともSi元素を含む焼結助剤と、を混合したサーミスタ合成粉末を成形し、次いで、得られた成形体を焼成することにより、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有するサーミスタ素子用焼結体を得ることを特徴とするサーミスタ素子用焼結体の製造方法。

10. Si元素が実質的に無含有であるとともに、Sr、Y、Mn、Al及びFeの各元素を含む各原料粉末を混合し、仮焼して仮焼粉末とし、その後、該仮焼粉末を粉砕して得られるサーミスタ合成粉末を成形し、次いで、得られた成形体を焼成することにより、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有し、且つSiを実質的に無含有とするサーミスタ素子用焼結体を得ることを特徴とするサーミスタ素子用焼結体の製造方法。

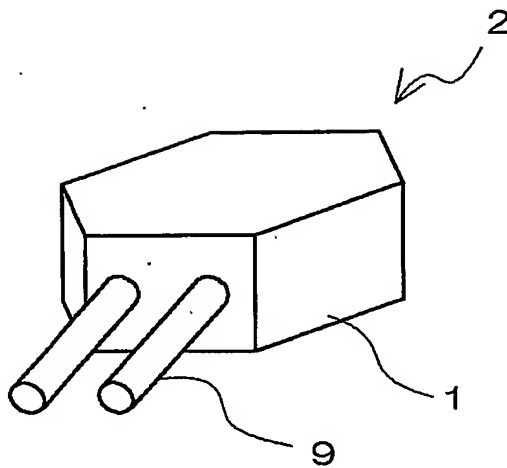
11. Sr、Y、Mn、Al、Fe及びOを含有するサーミスタ素子用焼結体であって、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有するサーミスタ素子用焼結体を用いてなることを特徴とするサーミスタ素子。

12. Sr、Y、Mn、Al、Fe及びOを含有するサーミスタ素子用焼結体であって、ペロブスカイト型酸化物及びガーネット型酸化物の各結晶相を含有すると共に、Sr-Al系酸化物及びSr-Fe系酸化物の少なくとも一方の結晶相を含有するサーミスタ素子用焼結体を用いてなることを特徴とする温度センサ。

。

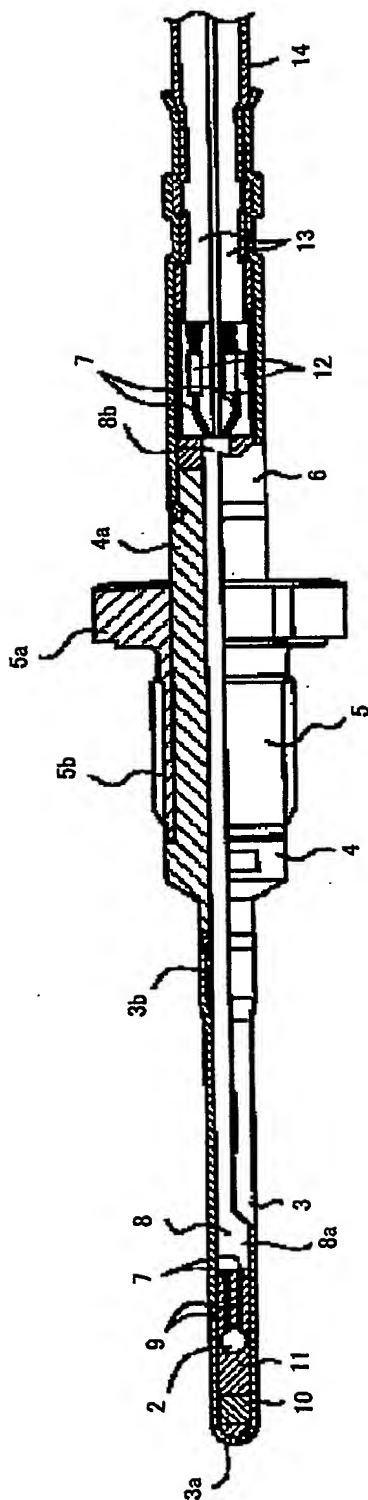
1 / 8

第1図



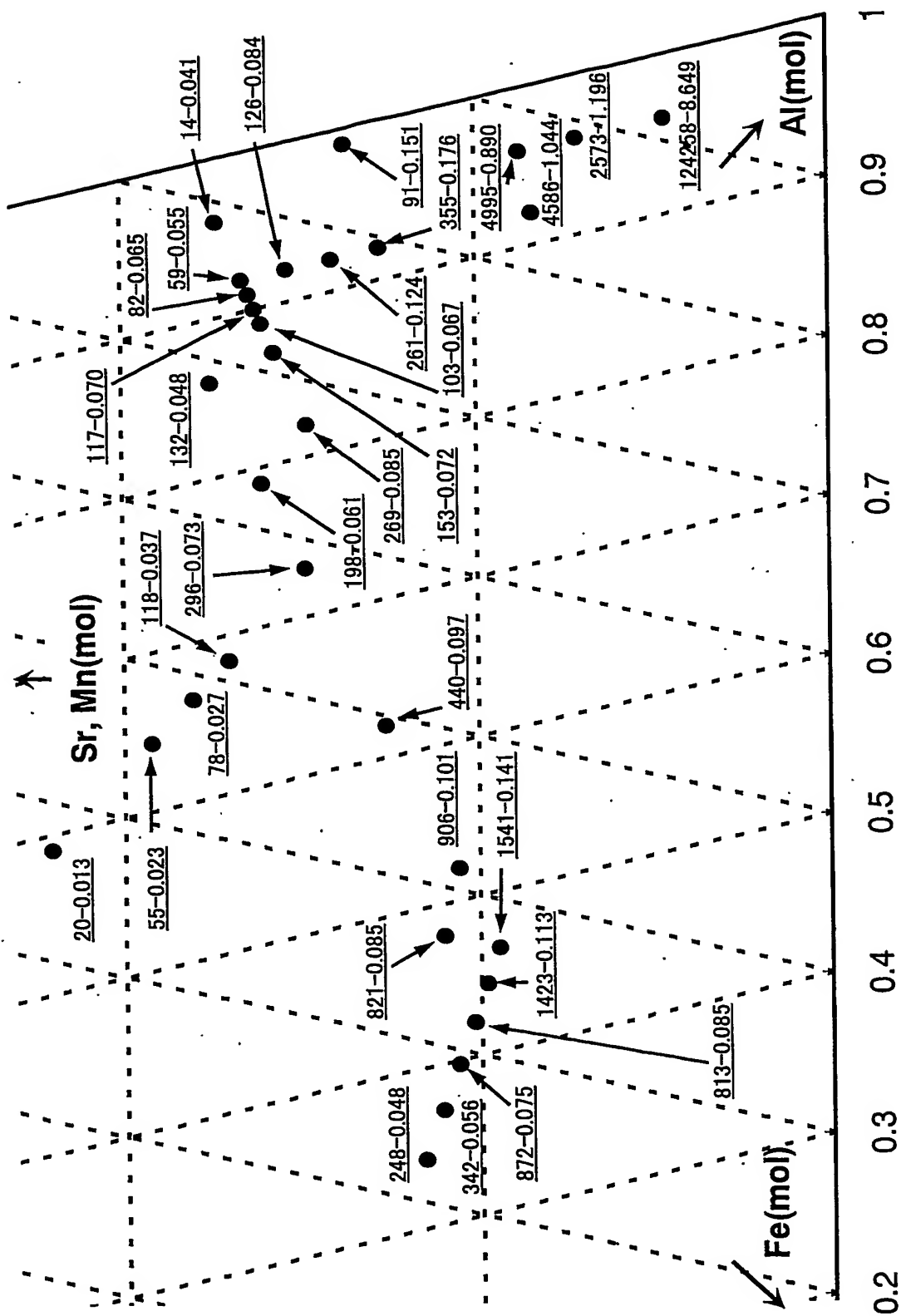
2 / 8

第2図



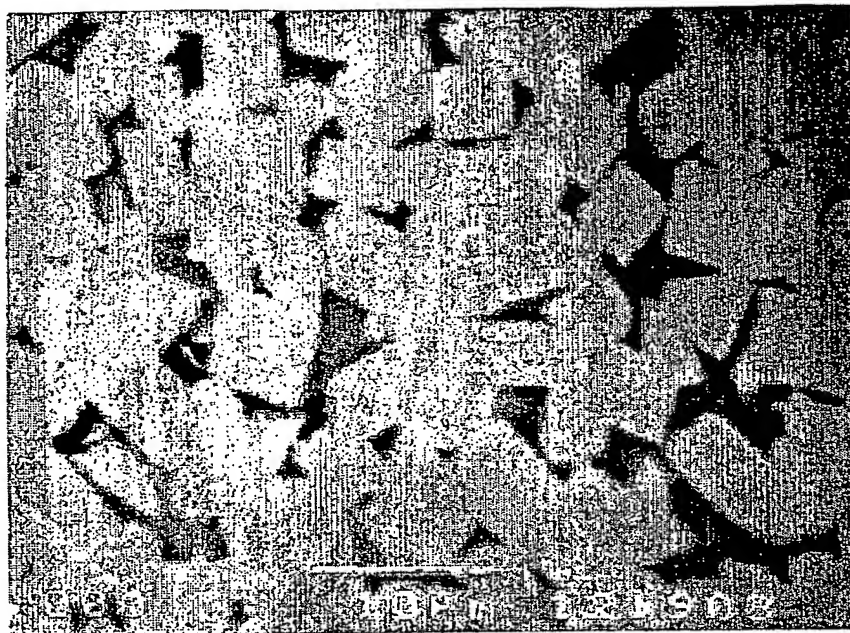
BEST AVAILABLE COPY

第3図



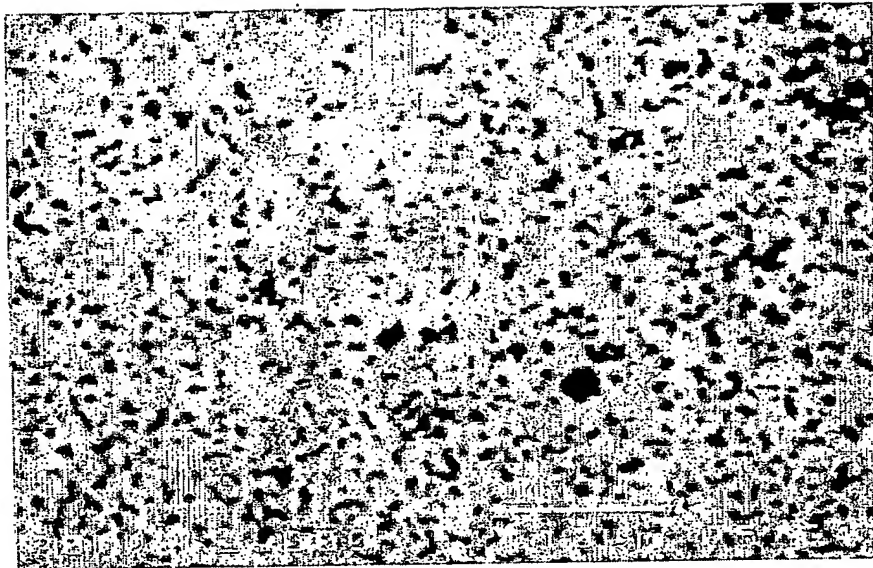
4 / 8

第4図

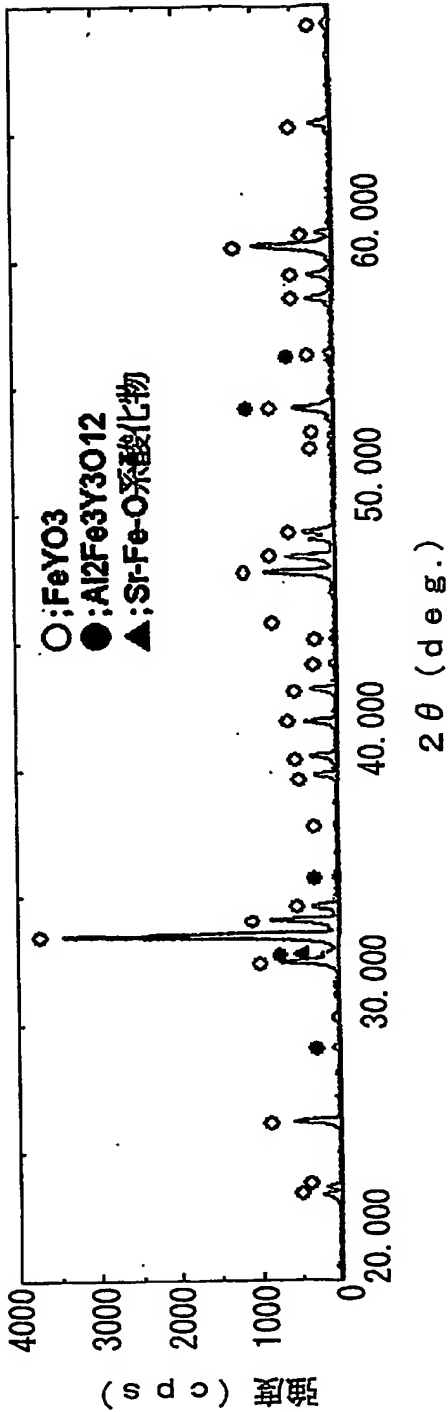


5 / 8

第5図

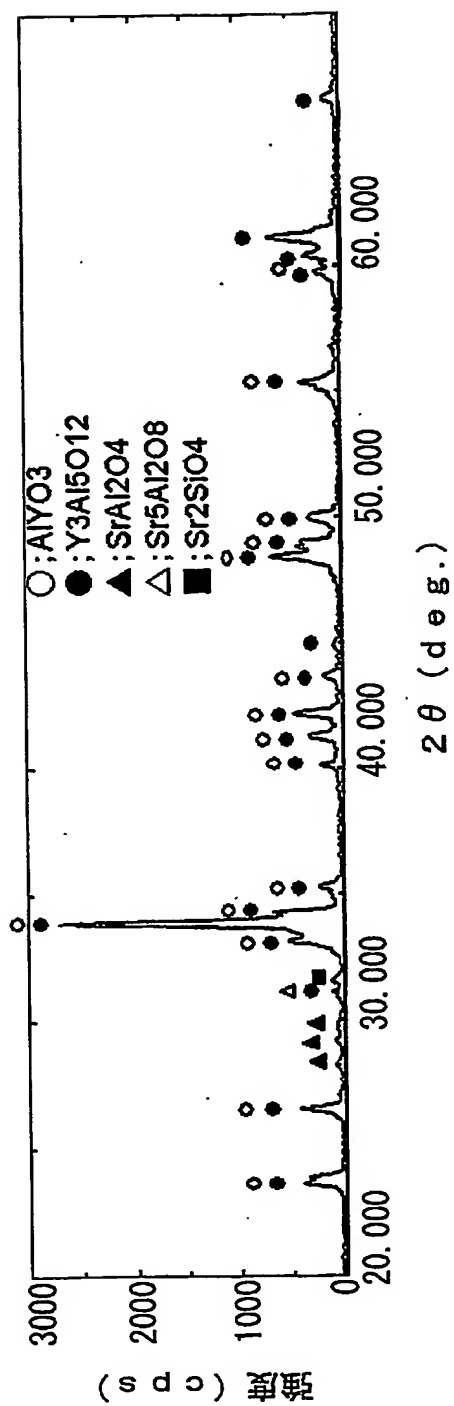


第6図



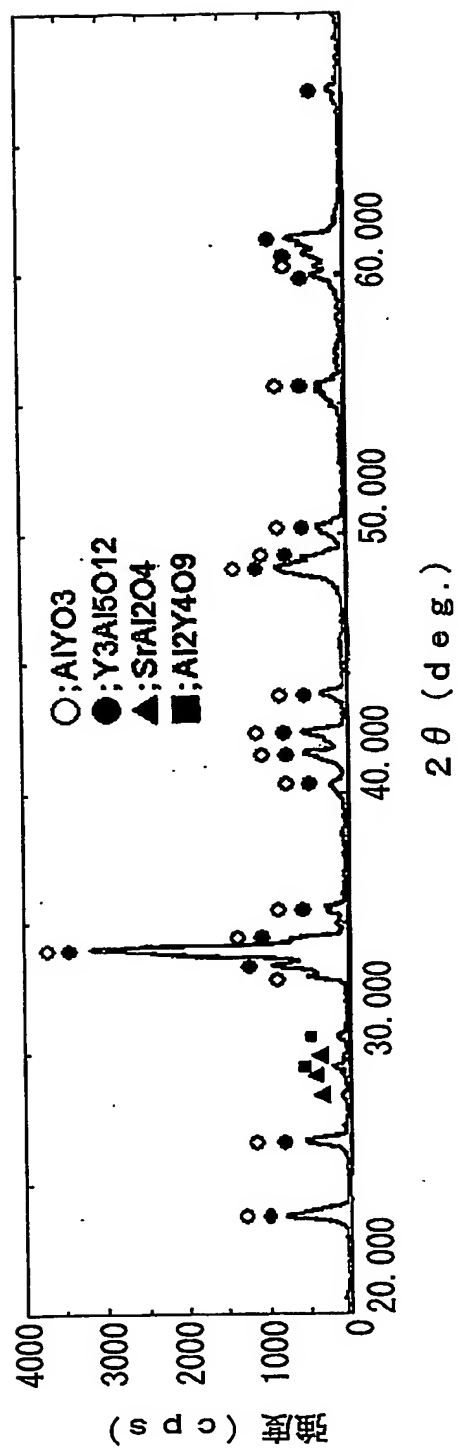
7 / 8

第7図



8 / 8

第8図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/06231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C04B35/505, H01C7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C04B35/505, H01C7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 626356 A1 (NGK SPARK PLUG CO., LTD.), 30 November, 1994 (30.11.94), Claims & JP 3254594 B2 Claims & US 5568116 A	1-12
A	EP 1137016 A1 (DENSO CORP.), 26 September, 2001 (26.09.01), Claims & JP 2001-143907 A Claims & WO 01/16966 A1 & US 2002/20949 A1	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
22 July, 2003 (22.07.03)

Date of mailing of the international search report
05 August, 2003 (05.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. 7 C04B 35/505 H01C 7/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. 7 C04B 35/505 H01C 7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 626356 A1 (NGK SPARK PLUG CO., LTD) 1994. 11. 30, 特許請求の範囲 &JP 3254594 B2, 特許請求の範囲 &US 5568116 A	1-12
A	EP 1137016 A1 (DENSO CORPORATION) 2001. 09. 26, 特許請求の範囲 &JP 2001-143907 A, 特許請求の範囲 &WO 01/16966 A1 &US 2002/20949 A1	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 07. 03

国際調査報告の発送日

05.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一



4 T

8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6791